

О.М. МУРАТОВА, мол. наук. співроб., НТУ “ХП”,
С.А. ЛЕЩЕНКО, канд. техн. наук, доцент, НТУ “ХП”,
І.В. СЕНКЕВИЧ, канд. техн. наук, доцент, НТУ “ХП”,
Т.П. КУЛІКОВА, провід. інж. НТУ “ХП”

РОЗРОБКА МЕМБРАННОЇ ТЕХНОЛОГІЇ РЕГЕНЕРАЦІЇ НІКЕЛЮ

Розроблена мембрана технологія регенерації нікелю. Застосована трикамерна конструкція мембранного електролізу. Визначено вплив температури, концентрації на роботу мембран та на швидкість анодного процесу. Встановлено можливість використання електроду з PbO_2 покриттям в якості аноду. Вихід за струмом вилучення нікелю склав 73 %.

Разработана мембранная технология регенерации никеля. Применена трех камерная конструкция мембранного электролизера. Определено влияние температуры, концентрации на работу мембран и на скорость анодного процесса. Установлена возможность использования электрода с PbO_2 покрытием в качестве анода. Выход по току извлечения никеля составил 73 %.

Membrane technology of nickel regeneration is developed. Applied three-chamber diaphragm cell construction. Influence of temperature is certain, to the concentration on work of membranes and on speed of anodic process. The electrode use possibility is set with PbO_2 by coverage as an anode. An output on the current of nickel extraction was 73 %.

Вступ. Існуюча технологічна схема вилучення нікелю з розчину його нітрату передбачає перехід Ni^{2+} у малорозчинний $Ni(OH)_2$. Для цього застосовують карбонати або гідроксиди [1]. Недоліком цього способу є утворення значної кількості розчину нітратів, що утворюються в наслідок обмінної реакції і при відмиванні осаду $Ni(OH)_2$.

Для безвідходної переробки розчину нітрату нікелю було запропоновано мембранний метод електролізу в трикамерному електролізері. Застосування трикамерного мембранного електролізу дозволяє подавати вихідний розчин нітрату нікелю в середню камеру. Ni^{2+} через катіонообмінну мембрану потрапляє до катодного простору заповненого сульфатним розчином, і відновлюється на катоді. На аноді перебігає процес виділення кисню з води.

Постановка задачі. Визначити вплив параметрів електролізу на анодний процес та роботу катіоно і аніонообмінних мембран при осадженні нікелю.

Встановити можливість використання електрода з PbO_2 покриттям в якості анода при електролізі розчину нітратів.

Методика роботи. Для визначення впливу параметрів електролізу на анодний процес проводили вольт амперні дослідження. Використовували термостатовану ячійку, за допомогою якої стабілізували необхідну температуру електроліту (20 °C, 30 °C, 40 °C, 50 °C). В якості анода використовували анодно осаджений PbO_2 на титановий струмопідвід. В якості катода була титанова пластина.

В аноліті зростає концентрація нітратної кислоти за рахунок перебігу анодної реакції та іонного переносу. При досягненні концентрації HNO_3 150 г/л в анодну камеру електролізера здійснювалася подача дистильованої води, а з анодної камери здійснювався відвід розчину HNO_3 з концентрацією 150 г/л. Розчин нітратної кислоти, відведений з анодної камери може бути спрямований на вилучення нікелю з нікель-хромової сировини.

В якості електрода порівняння використовували хлорсрібний електрод, що підводився до електродів або мембран за допомогою електролітичного ключа.

Поляризаційні виміри проводили в гальваностатичному режимі, струм задавали від малого значення до більшого. Необхідне значення струму поляризації задавали на короткий відрізок часу (30 – 60 с), при цьому потенціал електроду приймав стаціонарне значення. Значення потенціалів перераховувалися відносно нормального водневого електрода.

В якості мембран використані гетерогенні іонообмінні мембрани марки МК-40 та МА-40. Для визначення параметрів роботи мембран були проведені вольт амперні дослідження мембранних процесів. Високоомним вольтметром В7-22А виміряли спад напруги на мембрані в інтервалі струму $0,01 \div 3,7$ А.

Результати та їх обговорення. Перший етап дослідження складався у визначенні впливу температури на кінетику анодного процесу (рис. 1). З наведених даних видно, що температура суттєво впливає на кінетику анодного процесу.

При 20 °C прямолінійна ділянка простягається до густини струму $50 \div 60$ А/м². Підвищення температури електролізу значно знижує анодний потенціал та збільшує прямолінійну ділянку гальваностатичних залежностей.

Для діапазону температур 30 – 50 °C робочі густини струму збільшуються від 60 А/м² до 400 А/м².

Дослідження впливу температури на кінетику анодного процесу показали, що підвищення температури більш за 40 °С є більш ефективним, у порівнянні з температурним діапазоном до 30 °С. Подальше підвищення температури більш за 50 °С не є доцільним виходячи з експлуатаційних характеристик застосованих мембран. Полімерним матеріалом яких є поліетилен.

Другий етап дослідження складався у визначенні впливу концентрації HNO_3 на кінетику анодного процесу (рис. 2).

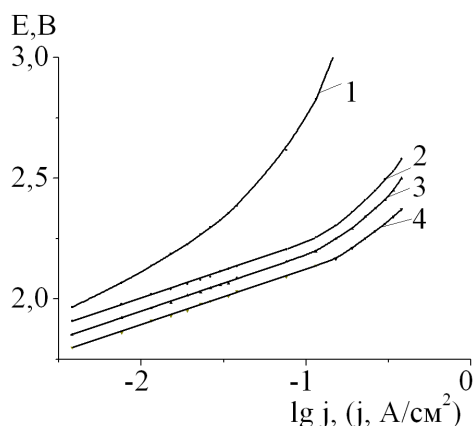


Рис. 1. Залежність анодного потенціалу від логарифма густини струму при різних температурах, °С:
1 – 20, 2 – 30, 3 – 40, 4 – 50.

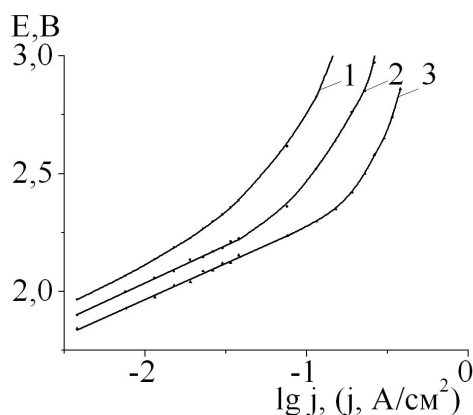


Рис. 2. Залежність анодного потенціалу від логарифма густини струму при різних концентраціях HNO_3 при 20 °С, (г/л):
1 – 50, 2 – 100, 3 – 150.

На рис. 2 можна виділити прямолінійні ділянки, що обумовлені лімітованою електрохімічною стадією при густині струму 1000 A/m^2 .

Вище 1000 A/m^2 є перехідна ділянка, де відбувається перебудова подвійного електричного шару, зміна механізму виділення кисню та вид радикальних часток адсорбованого на поверхні діоксида свинцю.

Дослідження впливу концентрації HNO_3 на кінетику анодного процесу показали, що збільшення концентрації азотної кислоти зменшує анодний потенціал, що призводить до збільшення швидкості анодного процесу при фіксованому анодному потенціалі.

Лімітуючим фактором при зростанні концентрації нітратної кислоти є хімічна стійкість мембран. PbO_2 покриття аноду показало високу зносостійкість в умовах електролізу. При застосуванні більш стійкої мембрани PbO_2 покриття дозволяють одержати нітратну кислоту більш високої концентрації.

На залежності рис. 3 виділилася прямолінійна ділянка до 100 A/m^2 та ділянка різко збільшеним падінням напруги з зростанням швидкості переносу

іонів в мембрані. Одержана гранична густина струму збігається з даними технічними характеристиками для цього виду мембран.

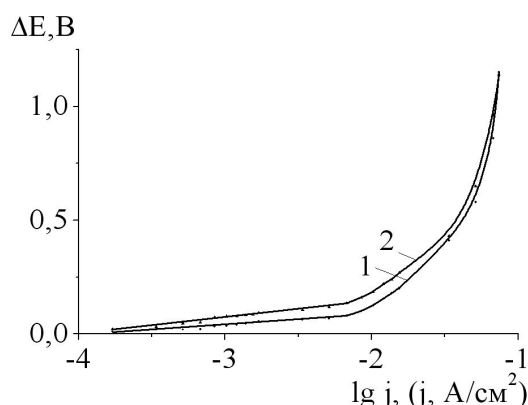


Рис. 3. Залежність спаду напруги в мембранах від густини струму:
1 – в аніонообмінній; 2 – в катіонообмінній.

Також видно з представленої залежності, що катіонообмінна мембрана працює приблизно на 15 – 20 % ефективніше, ніж аніонообмінна мембрана, що також збігається з даними технічними характеристиками і пояснюється неоднаковою ефективністю роботи аніоно- та катіонообмінною смоли, що використовується в цих мембранах.

Висновки.

Доведена можливість вилучення нікель з розчину азотнокислого нікелю при використанні трикамерного електролізера.

Для досліджуваних умов є оптимальна катодна густина струму 1000 A/m^2 , температура електролізу 50°C , концентрація вхідного розчину нітрату нікелю 100 г/дм^3 , а вихідного – 40 г/дм^3 . Вихід за струмом вилучення нікелю склав 73 %.

При роботі трикамерного електролізера з переробки розчинів азотнокислого нікелю найбільш вузьким місцем є аніонообмінна мембрана.

Швидкість процесів в мембранах на порядок нижче граничних швидкостей анодного та катодного процесів. На основані цього ми пропонуємо використовувати аноди у вигляді сітки, отвори яких будуть складати не менше 50 % від поверхні анода.

Список літератури: 1. Запольский А.К. Комплексная переработка сточных вод гальванического производства / А.К. Запольский, В.В. Образцов. – К.: Техніка, 1989. – 188 с.